

⑤1

Int. Cl.:

C 10 g

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 23 b, 1/04

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1923 808

Aktenzeichen: P 19 23 808.5

Anmeldetag: 9. Mai 1969

Offenlegungstag: 19. November 1970

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Hydrocrackverfahren

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Union Oil Company of California, Los Angeles, Calif. (V. St. A.)

Vertreter: Weickmann, Dipl.-Ing. Franz; Weickmann, Dipl.-Ing. Heinrich;
Fincke, Dipl.-Phys. Dr. Karl; Weickmann, Dipl.-Ing. Franz A.;
Huber, Dipl.-Chem. Bernhard; Patentanwälte, 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Haas, Robert H., Fullerton, Calif. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1923808

BEST AVAILABLE COPY

© 11.70 009 847/1472

10.80

Patentanwälte
Dipl. Ing. F. Welckmann,
Dipl. Ing. H. Welckmann, Dipl. Phys. Dr. K. Fincke
Dipl. Ing. F. A. Welckmann, Dipl. Chem. B. Huber
8 München 27, Möhlstr. 22

1923808

USSN 377 372

UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA
Los Angeles, Calif., U.S.A.

Hydrocrackverfahren

Die vorliegende Erfindung betrifft die katalytische Hydrocrackung von Kohlenwasserstoffen und ist insbesondere auf die Umwandlung von Naphtha und/oder leichten Gasölfractionen in Propan/Butan-Mischungen gerichtet, die herkömmlicherweise als Flüssiggase (LPG) bezeichnet werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die verdampfte Beschickung in Mischung mit Wasserstoff bei relativ niedrigen Temperaturen zwischen etwa 260 und 427°C (500 und 800°F) unter derartigen Druck- und Raumeschwindigkeitsbedingungen, daß eine beträchtliche Ausbeute an Flüssiggas pro Durchlauf erzeugt wird, die mindestens etwa 40 Vol-% der Beschickung ausmacht, durch ein Bett mit Hydrocrackungskatalysator geleitet, der aus einer kristallinen, Kieselerde-

- 1 -
009847/1472

BAD ORIGINAL

haltigen Zeolithorackgrundlage besteht, auf der eine Hydrierungskomponente eines Metalles der Gruppe VIII getragen ist. Die kritischsten Merkmale der vorliegenden Erfindung beruhen auf der Verwendung von kristallinen Zeolithkatalysatoren, die eine große Zahl von sauren Crackungszentren (Ionenaustauschstellen) pro Einheit der Oberfläche liefern, und auf der Durchführung bei niedrigen Temperaturen, was die Bildung von Methan/Äthan (Armgas) minimal hält. Die Schaffung von derartigen Bedingungen, daß die Beschickung in mindestens einem größeren Teil der Reaktionszone vollständig in der Dampfphase vorliegt, ist ebenfalls kritisch, um maximale Umwandlungsgeschwindigkeiten in Flüssiggase mit der sich ergebenden Erhöhung der zulässigen Raumgeschwindigkeiten für einen gegebenen Umsatz pro Durchlauf zu erhalten. Letzteres ist in Hinblick auf die niedrigen Temperaturen wichtig, die erforderlich sind, um die Armgaserzeugung minimal zu halten.

Hauptgegenstand der vorliegenden Erfindung ist die selektive Umwandlung von Naphthas und/oder leichten Gasölen in Flüssiggase bei einer minimalen Erzeugung von Koks und Armgas, während mit wirtschaftlichen hohen Raumgeschwindigkeiten, niedrigen Drucken und niedrigen Katalysatordesaktivierungsgeschwindigkeiten gearbeitet wird, die lange Laufzeiten zwischen Regenerierungen zur Folge haben. Andere Gegenstände werden aus der nachfolgenden detaillierteren Beschreibung deutlich.

Die moderne Entwicklung der katalytischen Hydrocrackung war fast ausschließlich auf das Ziel gerichtet, leichte und schwere Gasöle und Rückstände in Benzin-, Düsentreibstoff- und Dieseltreibstoffprodukte umzuwandeln. Bei diesen Verfahren war ein Hauptziel, die Erzeugung von Kohlenwasserstoffen im Bereich von C_1 bis C_4 minimal zu halten. Dies beruht jedoch lediglich auf den in den meisten Gebieten der USA vorherrschenden Marktbedürfnissen. In manchen lokalen Bereichen liegt jedoch tatsächlich ein Überschuss an

Produkten, die in den Benzin- und Naphthabereichen sieden, und ein relativer Mangel an Flüssiggasen vor, was auch für viele andere Länder gilt. Zur Erfüllung dieser Bedürfnisse ist die Schaffung einer einfachen und wirtschaftlichen Einrichtung zur Umwandlung von überschüssigen Naphthafraktionen in Flüssiggase hochoberwünscht, wenn diese ohne beträchtliche Umwandlung in Armgas (das lediglich mit natürlichem Gas konkurriert) erreicht werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich gut für die Erfüllung dieser speziellen Bedürfnisse.

Zur Erreichung der hier gewünschten Ergebnisse, nämlich der selektiven Umwandlung in Flüssiggase bevorzugt gegenüber der Umwandlung in andere Produkte, wie Benzin, Armgas und Koks, konzentrieren sich die kritischen Verfahrensvariablen auf die Natur des Ausgangsmaterials und die Hydrocrackungstemperatur. Für die bevorzugten Arbeitsweisen, die mit wirtschaftlichen, hohen Raumgeschwindigkeiten bei minimalen Katalysatordeaktivierungsgeschwindigkeiten durchgeführt werden, liegen die hauptsächlichsten Bestimmungsfaktoren in der Natur des Katalysators, dem Wasserstoffpartialdruck und der Anwesenheit oder Abwesenheit einer flüssigen Phase in der Hydrocrackungszone, wobei der letztere Faktor eine Funktion des Siedebereichs der Beschickung (hauptsächlich des Endsiedepunktes), des Verhältnisses von Wasserstoff zu Öl, des verwendeten Druckes und der verwendeten Temperatur ist. Die Tatsache, daß diese Variablen kritisch sind, wird durch die nachfolgende Beschreibung weiter verdeutlicht.

Ausgangsstoffe, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, können jede Mineralölfraktion, die zwischen etwa 49 und 343°C (120 und 650°F) siedet, umfassen, wozu Leichtbenzine, Schwerbenzine, leichte Gasöle, Kerosin oder etwaige gewünschte Mischungen oder Fraktionen davon gehören. Die bevorzugten Ausgangsmaterialien siedeten unter etwa 260°C (500°F) und noch bevorzugter zwischen etwa 93 und 204°C (200 und 400°F). Diese Ausgangsmaterialien können frei von Verunreinigungen sein oder sie können beträchtliche

Mengen an organischen Schwefel- und/oder Stickstoffverbindungen enthalten. Ein besonders erwünschtes Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Tatsache, daß die verwendeten Zeolithkatalysatoren Schwefel- und Stickstoffverbindungen in beträchtlich höherem Maß tolerieren als herkömmliche amorphe Hydrocrackungskatalysatoren, wie beispielsweise die Katalysatoren auf der Grundlage von Siliciumdioxid/Aluminiumoxyd-Mischgel. Ausgangsmaterialien, die bis zu etwa 3 Gew.-% Schwefel und bis zu etwa 400 ppm Gesamtstickstoff enthalten, können ohne vorhergehendes Hydrofining verwendet werden, für Ausgangsmaterialien, die höhere Anteile an Schwefel und/oder Stickstoff enthalten, ist normalerweise eine Hydrofining-Vorbehandlung erwünscht.

Ein besonders erwünschtes Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens, welches dieses wirtschaftlicher macht als andere bekannte Verfahren, liegt in der Tatsache, daß Ausgangsmaterialien, die zwischen etwa 5 und 100 ppm Gesamtstickstoff enthalten, bei den erforderlichen niedrigen Temperaturen umgewandelt werden können, ohne daß übermäßige Katalysatordeaktivierungsgeschwindigkeiten auftreten. Ausgangsmaterialien innerhalb dieses Reinheitsbereiches stehen oft als Frischmaterialien zur Verfügung. In anderen Fällen können sie gezielt aus einer unvollständigen Hydrofining-Vorbehandlung erhalten werden, was viel wirtschaftlicher ist als ein vollständiges Hydrofining zur Herabsetzung des Stickstoffgehalts unter etwa 1 ppm. Diese Hydrofining-Vorbehandlungen können als getrennte Stufe mit dazwischenliegender Entfernung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff durchgeführt werden oder sie können in einem Stück mit der Hydrocrackungsstufe durchgeführt werden, wobei in diesem Fall das Ammoniak und der Schwefelwasserstoff, die während des Hydrofining gebildet werden, durch die Hydrocrackungszone geleitet werden. Die erfindungsgemäßen Zeolithkatalysatoren haben die einzigartige Fähigkeit, die Aktivität in Gegenwart von beträchtlichen Mengen an Ammoniak beizubehalten.

Der Endsiedepunkt des Ausgangsmaterials ist für das erfindungsgemäße Verfahren aus zwei Hauptgründen von Bedeutung. Einmal führen Ausgangsmaterialien mit hohem Endpunkt von Natur aus zur Bildung von höheren Anteilen an Armgas aufgrund der ausgedehnteren thermischen Crackung, die während der Umwandlung der schweren Endfraktionen herab in den Flüssiggasbereich stattfindet, und zum anderen ist es schwieriger, die Ausgangsmaterialien mit hohem Endpunkt während der Hydrocrackung vollständig in der Dampfphase zu halten. Wenn eine flüssige Phase vorliegt, so besteht eine Neigung zur Verminderung der Bildungsgeschwindigkeit von C_3 bis C_4 Kohlenwasserstoffen im Vergleich mit der Geschwindigkeit, mit der Kohlenwasserstoffe in dem Bereich von C_5 bis C_{10} gebildet werden. Dies ist einleuchtend, da dann, wenn die Oberfläche des Katalysators mit einer flüssigen Phase überzogen ist, der Katalysator hauptsächlich die Funktion ausübt, die schweren flüssigen Kohlenwasserstoffe im Bereich von C_8 bis C_{20} zu Kohlenwasserstoffen zu cracken, die in der Hauptsache im Bereich von C_5 bis C_{10} liegen. Die Bildungsgeschwindigkeit von Flüssiggas-Kohlenwasserstoffen durch die Hydrocrackung von C_5 bis C_{10} Kohlenwasserstoffen ist aufgrund des beschränkteren Zuganges der C_5 bis C_{10} Kohlenwasserstoffe (die in der Hauptsache in der Dampfphase vorliegen) zu den aktiven Crackungszentren relativ vermindert, da letztere mit einer Flüssigphasen-Diffusionsbarriere überzogen sind. Aus diesem Grund ist Arbeiten in der Dampfphase erwünscht, um maximale Crackgeschwindigkeiten für die C_5 bis C_{10} Kohlenwasserstoffe zu liefern, aus denen Flüssiggas-Kohlenwasserstoffe hauptsächlich erzeugt werden. Vorzugsweise werden deshalb Ausgangsmaterialien mit einem Endsiedepunkt unter etwa $260^{\circ}C$ ($500^{\circ}F$) verwendet, da diese Ausgangsmaterialien bei den hier beschriebenen optimalen Hydrocrackungsbedingungen leichter insgesamt in der Dampfphase gehalten werden.

Die erfindungsgemäß angewendeten Hydrocrackungsbedingungen fallen im allgemeinen in die folgenden Bereiche:

T a b e l l e I

	<u>wirksam</u>	<u>bevorzugt</u>
Temperatur, °C (°F)	260 bis 427 (500 bis 800)	316 bis 399 (600 bis 750)
Druck, kg/cm ² (psig)	28,1 bis 211 (400 bis 3000)	35,2 bis 141 (500 bis 2000)
Flüssig-Raumgeschwindigkeit pro Stunde (LHSV)	0,5 bis 12	1 bis 6
H ₂ /Öl-Verhältnis, Normalkubikmeter/m ³ (SCF/B)	1,225 bis 36,8 (500 bis 15000)	4,9 bis 24,6 (2000 bis 10000)

Von den vorstehenden Variablen ist die Temperatur wahrscheinlich die wichtigste. Bei Temperaturen oberhalb etwa 427°C (800°F) wird das Ausmaß der thermischen Cracking sehr bedeutend, was eine starke Erhöhung der Erzeugung von Armgas zur Folge hat. Das Ausmaß der Koksbildung nimmt ebenfalls zu, was rasche Katalysatordesaktivierung zur Folge hat.

Optimale Temperaturen variieren auch in Abhängigkeit von dem Endsiedepunkt des Ausgangsmaterials. Relativ hohe Temperaturen sind im allgemeinen für niedrig siedende Beschickungen optimal, während niedrigere Temperaturen im allgemeinen bei Ausgangsmaterialien in den höher siedenden Bereichen bevorzugt sind. Bei Voraussetzung der normalen Verteilung von Kohlenwasserstoffen, die in den meisten Mineralölfraktionen gefunden wird, wovon mindestens etwa 3 Vol-% innerhalb eines Bereiches von 28°C (50°F) bis zum Endsiedepunkt siedend, werden optimale Temperaturen im allgemeinen durch die folgende Gleichung bestimmt, worin T die Hydrocrackingtemperatur und E den Endsiedepunkt der Beschickung bedeuten, beide gemessen in °F:

$$T = 800 - 0,3 E \pm 40$$

BAD ORIGINAL

Es ist klar, daß Temperaturen innerhalb der vorstehenden Bereiche eingestellt werden, um die gewünschte Umwandlung in Flüssiggas pro Durchlauf, vorzugewisse im Bereich von etwa 40 bis 100 Vol-% pro Durchlauf, bezogen auf die Beschickung, zu erhalten.

Ein sehr erwünschtes Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die relativ hohen Raumgeschwindigkeiten, die bei den angegebenen niedrigen Temperaturen verwendet werden können. Herkömmliche Hydrocrackungskatalysatoren auf der Basis von amorphen Crackzusammensetzungen, wie Kiesel-erde/Aluminiumoxyd-Mischgel, erfordern im allgemeinen Raumgeschwindigkeiten unter etwa 0,5, um die gewünschten Umwandlungen bei den hier verwendeten niedrigen Temperaturen zu erreichen. Die erfindungsgemäß anwendbaren hohen Raumgeschwindigkeiten erlauben eine beträchtliche Verminderung der Reaktorgröße und des Katalysatorvolumens, die erforderlich sind, um bei einem gegebenen Wirkungsgrad eine gegebene Umwandlung und einen gegebenen Durchsatz zu erhalten. "Wirkungsgrad" ist dabei definiert als erzeugte Kilogramm Flüssiggas pro erzeugtes Kilogramm Armgas. Wirkungsgrade oberhalb etwa 20 und im Bereich bis zu etwa 300 sind erfindungsgemäß leicht erreichbar, wenngleich Werte oberhalb etwa 100 gewöhnlich nicht erhalten werden, wenn nicht der Endsiedepunkt des Ausgangsmaterials unter etwa 232°C (450°F) liegt.

Ein wichtiger Einfluß des Wasserstoffpartialdruckes liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren in seiner bestimmenden Wirkung auf die Beibehaltung der Katalysatoraktivität und damit auf die Laufdauer zwischen Regenerierungen. Zur Erzielung von Laufdauern von mindestens etwa 4 Monaten und bis zu 1 bis 2 Jahren ist es im allgemeinen bevorzugt, Drucke oberhalb etwa 70,3 kg/cm² (1000 psig) zu verwenden. Dies hängt jedoch in gewissem Ausmaß von dem verwendeten Ausgangsmaterial ab, wobei Beschickungen mit höherem Endpunkt höhere Drucke erfordern, um eine gegebene Laufdauer zu erreichen. Wenn die Beschickung in der Dampfphase vorliegt, hat der Wasserstoffpartialdruck auch einen ausgeprägten Einfluß auf die Reak-

00984771472

BAD ORIGINAL

tionsgeschwindigkeiten, mehr als dann, wenn eine Flüssigphasen-Diffusionsbarriere vorliegt. Auch aus diesem Grund sind Drücke oberhalb $70,3 \text{ kg/cm}^2$ (1000 psig) bevorzugt, insbesondere bei niedrigen Hydrocrackungstemperaturen.

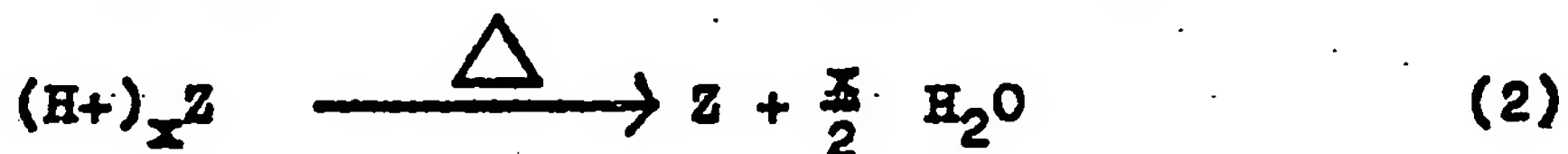
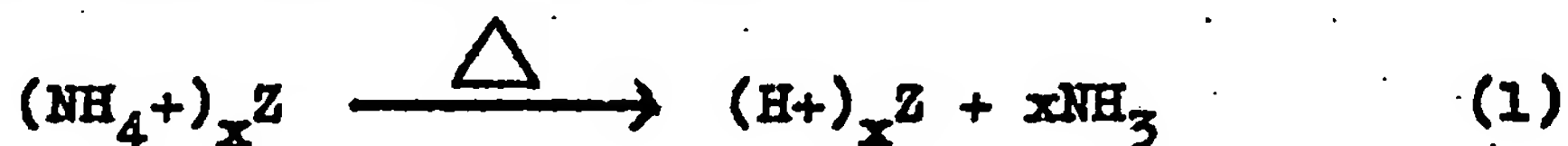
Wenn Temperatur und Druck gemäß den obigen Kriterien bestimmt sind, so wird die verbleibende Hauptvariable, das Wasserstoff/Öl-Verhältnis, vorzugsweise so eingestellt, daß sichergestellt ist, daß das Ausgangsmaterial in zumindest dem Hauptteil der Kontaktierungszone praktisch vollständig in der Dampfphase vorliegt. Vorzugsweise wird ausreichend Wasserstoff verwendet, um einen Gesamtdampfphasenbetrieb zu ergeben.

Die oben beschriebenen Hydrocrackungsbedingungen ergeben selten 100 % Umwandlung pro Durchlauf an Flüssiggas und Armgas. Die Erreichung eines derartigen Ergebnisses in einem einzigen Durchlauf führt zu einer ausgeprägten Herabsetzung des Wirkungsgrades. Für die Gesamtumwandlung der Beschickung in Flüssiggas und Armgas ist es bevorzugt, bei den oben beschriebenen Umwandlungsgraden pro Durchlauf zu arbeiten und etwaiges unumgewandeltes Material, das oberhalb des Flüssiggasprodukts siedet, in den Reaktor oder in einen zweiten Reaktor zurückzuleiten.

Das kritischste Merkmal der beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren ist, wie oben bereits erwähnt, die Natur der Crackungsgrundlage, auf der das Hydrierungsmetall ausgebreitet ist. Diese kristallinen Kieselserdezeolithen werden in der Literatur manchmal als Molekularsiebe bezeichnet und sie setzen sich gewöhnlich aus Kieselerde, Aluminiumoxyd und einem oder mehreren austauschbaren Kationen, wie Natrium, Wasserstoff, Magnesium, Kalzium und dergleichen, zusammen. Sie sind außerdem durch Kristallporen mit relativ gleichmäßigem Durchmesser zwischen etwa 4 und 14 \AA charakterisiert. Vorzugsweise werden Molekularsiebzeolithe mit einem relativ hohen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis zwischen etwa 3,0 und 12, vor-

zugsweise zwischen etwa 4 und 8, verwendet. Zu geeigneten Zeolithen, die in der Natur gefunden werden, gehören beispielsweise Mordenit, Stilbit, Heulandit, Ferrierit, Dachiardit, Chabasit, Erionit und Faujasit. Zu geeigneten synthetischen Molekularsiebzeolithen gehören beispielsweise die der B-, X-, Y- und L-Kristalltypen oder synthetische Formen der oben angegebenen natürlichen Zeolithe, insbesondere synthetischer Mordenit. Die bevorzugten Zeolithe haben Kristallporendurchmesser zwischen etwa 8 bis 12 Å, wobei das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis etwa 3 bis 6 beträgt. Ein Hauptbeispiel eines Zeoliths, der in diese bevorzugte Gruppe fällt, ist das synthetische Molekularsieb Y.

Die natürlich auftretenden Molekularsiebzeolithe werden normalerweise in einer Natriumform, einer Erdalkalimetallform oder in gemischten Formen gefunden. Die synthetischen Molekularsiebe werden normalerweise zuerst in der Natriumform hergestellt. In jedem Fall ist es für die Verwendung als Crackungsgrundlage bevorzugt, daß die Hauptmenge oder alle ursprünglichen monovalenten Zeolithmetalle dem Ionenaustausch mit einem polyvalenten Metall oder mit einem Ammoniumsalz unterworfen werden und anschließend zur Zersetzung der zeolithischen Ammoniumionen erhitzt wird, wobei an deren Stelle Wasserstoffionen und/oder Austauschstellen zurückbleiben, die durch weitere Entfernung von Wasser tatsächlich dekationisiert worden sind:



Es besteht eine gewisse Unsicherheit, ob das Erhitzen der Ammoniumzeolithe einen Wasserstoffzeolith oder einen tatsächlich dekationisierten Zeolith erzeugt, es ist jedoch klar, daß (a) Wasserstoffzeolithe bei der anfänglichen thermischen Zersetzung des Ammoniumzeoliths gebildet werden und daß (b), wenn bei der weiteren Erhitzung der Wasserstoffzeolithe echte Dekationisierung stattfindet, die

dekationisierten Zeolithe ebenfalls erwünschte katalytische Aktivität besitzen. Diese beiden Formen und die gemischten Formen werden bei der Beschreibung der vorliegenden Erfindung als "Metallkationenmangelformen" bezeichnet.

Gemischte polyvalente Metall/Wasserstoff-Zeolithe können hergestellt werden, indem zuerst mit einem Ammoniumsalz Ionenaustausch durchgeführt wird, dann partiell mit einem polyvalenten Metallsalz ein rückwärtiger Austausch durchgeführt wird und schließlich kalziniert wird. Zu geeigneten polyvalenten Metallen, die vorteilhafterweise durch Austausch in die Zeolithe eingeführt werden können, gehören die Metalle der Gruppen IIA, IIB, IIIA, IIIB, VIIB und VIII und insbesondere Metalle wie Magnesium, Kalzium, Aluminium, Zink, Nickel, Kobalt und die seltenen Erdmetalle, beispielsweise Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym, Samarium, Gadolinium und Ytterbium.

Die wesentlichen aktiven Metalle, die bei der vorliegenden Erfindung als Hydrierungskomponenten verwendet werden, sind die der Gruppe VIII und/oder der Gruppe VIB, beispielsweise Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Molybdän oder Mischungen davon. Die Metalle der Gruppe VIII und insbesondere Nickel, Kobalt, Palladium und Platin sind bevorzugt. Zusätzlich zu diesen Metallen oder statt dieser Metalle können auch andere Promotoren verwendet werden, wozu die Metalle der Gruppen VIB und VIIB gehören, beispielsweise Molybdän, Wolfram, Chrom, Mangan und dergleichen.

Die Menge des Hydrierungsmetalles in dem Katalysator kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Allgemein kann jede Menge zwischen etwa 0,1 und 40 Gew.-% verwendet werden. Im Falle der Edelmetalle ist normalerweise die Verwendung von etwa 0,2 bis 2 Gew.-% bevorzugt. Das Hydrierungsmetall wird vorzugsweise durch Ionenaustausch zugesetzt. Dies wird erreicht, indem der Zeolith, vorzugsweise in seiner Ammoniumform, mit einer wässrigen Lösung einer geeigneten Verbindung des gewünschten Metalles, worin das Metall in einer kat-

ionischen Form vorliegt, digeriert wird, wie es beispielsweise in der USA-Patentschrift 3 236 762 beschrieben ist.

Ein bevorzugter Katalysatortyp für die Verwendung bei der vorliegenden Erfindung besteht aus einem Zeolith, vorzugsweise einem Y-Molekularsieb, der etwa 2 bis 15 Gew.-% zeolithisches Nickel und/oder Kobalt, berechnet als NiO und/oder CoO, mischtablettiert oder in anderer Weise compoundiert mit etwa 3 bis 30 Gew.-% Molybdän und/oder Wolfram, berechnet als MoO₃ und/oder WO₃. Zusätzliches nicht-zeolithisches Nickel und/oder Kobalt kann ebenfalls zugegeben werden, beispielsweise durch Imprägnierung.

Im Anschluß an die Zugabe des Hydrierungsmetallens wird das sich ergebende Katalysatorpulver dann partiell getrocknet, gewünschtenfalls unter Zusatz von Gleitmitteln, Bindemitteln oder dergleichen tablettiert und bei Temperaturen von beispielsweise 371 bis 649°C (700 bis 1200°F) kalziniert, um den Katalysator zu aktivieren und zeolithische Ammoniumionen zu zersetzen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen geeignete Arbeitsweisen und Ergebnisse veranschaulichen, die bei der Durchführung der Erfindung erhalten werden können, diese jedoch nicht beschränken.

Beispiel 1

Unter verschiedenen Hydrocrackungsbedingungen werden sechs Hydrocrackungsversuche durchgeführt, wobei ein schweres Kuweit-Naphtha mit den folgenden Eigenschaften als Ausgangsmaterial verwendet wird:

T a b e l l e II

Dichte, Grad API	52,4
Schwefel, Gew.-%	0,216
Stickstoff, ppm	9
Siedebereich, °C (°F)	103 bis 260 (217 bis 500)
Aromaten, Vol.-%	13,2

Der durchgehend verwendete Katalysator ist eine misch-tabletтиerte Mischung von etwa 80 Gew.-% eines Y-Molekularsiebzeolithen, der 0,5 Gew.-% Palladium enthält, und eines aktivierten Aluminiumoxyd-Bindemittels, das 0,3 Gew.-% Palladium enthält. Die Y-Molekularsiebcrackungsgrundlage hat ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis von etwa 4,7, wobei etwa 35 % der zeolithischen Ionenaustauschkapazität durch Magnesiumionen (3 Gew.-% MgO), etwa 10 % durch Natriumionen und der Rest durch Wasserstoffionen abgesättigt sind. Diese Zeolithbasis wird hergestellt, indem zuerst ein Natrium-Y-Molekularsieb dem Ionenaustausch mit einer wässrigen Ammoniumsalzlösung unterworfen und dann der sich ergebende Ammoniumzeolith mit Magnesiumsulfatlösung partiell rückausgetauscht wird. In den verschiedenen Versuchen werden Hydrocrackungsbedingungen angewendet und es werden jeweils folgende Ergebnisse erhalten:

T a b e l l e III

Versuch Nr.	1	2	3	4	5	6
Katalysatoralter, Stunden	11 bis 19	59 bis 67	79 bis 87	103 bis 111	127 bis 135	150 bis 158
Druck, kg/cm ² (psig)	35,2 (500)	35,2 (500)	35,2 (500)	35,2 (500)	35,2 (500)	70,3 (1000)
Temperatur, °C (°F)	371,6 (701)	357 (675)	371 (700)	371 (700)	385 (725)	343,6 (651)
LHSV, Vol/Vol/-Stunde	1,0	11,0	1,0	2,0	2,0	1,0
H ₂ /Öl-Verhältnis, 3	9800	9800	9800	9800	9800	9800
Normalkubikmeter/m ³ (4) (MSCF/B)		(4)	(4)	(4)	(4)	(4)
Produktausbeuten						13
Armgas, Normalkubikmeter/m ³ (SCF/B) Beschickung	0,206 (84,2)	0,129 (52,7)	0,179 (72,9)	0,095 (38,6)	0,16 (65,4)	0,082 (33,4)
Flüssiggas, Vol-% Beschickung	96,4	76,3	79,8	49,3	63,7	57,2
C ₅ bis C ₆ , Vol-% Beschickung	37,3	45,1	40,1	43,7	41,9	42,0
C ₇ und darüber, Vol-% Beschickung	1,5	8,3	12,2	37,0	29,3	23,8
Wirkungsgrad						
Flüssiggas/Armgas, kg/kg	29,7	36,9	27,8	32,4	24,7	44,7

Aus den obigen Ergebnissen ist leicht ersichtlich, daß der Wirkungsgrad der Flüssiggaserzeugung in im wesentlichen geradliniger Beziehung zur Hydrocrackungstemperatur steht, wobei der höchste Wirkungsgrad bei dem Niedrigtemperaturversuch 6 und der niedrigste Wirkungsgrad bei dem Hochtemperaturversuch 5 erhalten werden. In allen vorstehenden Versuchen sind die Bedingungen derart, daß die Beschickung in der Hydrocrackungszone im wesentlichen vollständig in der Dampfphase vorliegt. Die erhaltenen C₅ bis C₆-Benzinfraktionen haben ausgezeichnete Mischqualität mit Verhältnissen von iso-Paraffinen zu n-Paraffinen im Bereich zwischen etwa 2,57 und 7,05 und mit Oktanzahlen (F-1 + 3 ml TEL) im Bereich zwischen etwa 97,0 und 98,3.

Beispiel 2

Das vorliegende Beispiel zeigt, daß Zeolithkatalysatoren mit Nickel- und Molybdänpromotoren noch bessere Ergebnisse liefern als der Katalysator mit Edelmetallpromotor gemäß Anspruch 1.

Der Katalysator von Beispiel 1 wird mit einer vorsulfidierten Zusammensetzung aus etwa 15 Gew.-% MoO₃ und 5 Gew.-% NiO, getragen auf einer Nickel-Wasserstoff-Y-Zeolithcrackungsgrundlage, gemischt mit etwa 20 % Aluminiumoxyd, verglichen. Die Zeolithgrundlage enthält 5 Gew.-% zeolithisches Nickel, als NiO, und etwa 1,5 % Natrium, als Na₂O. Die Molybdän- und Nickelkomponenten werden dem vorher kalzinierten Nickel-Wasserstoffzeolith zugesetzt, indem dieser in Abwesenheit von Wasser mit Ammoniumheptamolybdat, Nickelnitrat und Nickelcarbonat vermahlen wird. Zu der Mischung wird dann ausreichend Wasser gegeben, um eine extrudierbare Paste zu bilden, die durch eine 1,587 mm (1/16 inch) Düse extrudiert, getrocknet und bei 466°C (870°F) kalziniert wird.

Die beiden Katalysatoren werden dann in Hinblick auf die Hydrocrackungsaktivität verglichen, wobei ein leichtes

Naphthaausgangsmaterial verwendet wird, das zwischen etwa 38 und 116°C (100 und 240°F) siedet und 0,01 Gew.-% Schwefel und weniger als 0,1 ppm Stickstoff enthält. Die Beschickung wird bei 109 kg/cm² (1550 psig), 2,8 LHSV und unter Verwendung von etwa 14,7 Normalkubikmeter/m³ (6000 SCF/B) an 80 bis 85 vol.-%igem Wasserstoffrückleitungsgas hydrogeerackt. Die Hydrocrackungstemperaturen werden zwischen etwa 399 und 427°C (750 bis 800°F) eingestellt, um pro Durchlauf eine konstante Umwandlung in Propan/Butan von 73 Vol.-% aufrechtzuerhalten, wobei 90 % des unumgewandelten Öles zurückgeleitet werden. Es wird gefunden, daß der Katalysator mit Nickel/Molybdän-Promotor diesen Umwandlungsgrad bei einer Durchschnittstemperatur beibehält, die etwa 8,3 bis 11,1°C (15 bis 20°F) niedriger ist als die Temperatur, die bei dem Katalysator mit Palladiumpromotor erforderlich ist. Die Propan/Butan-Ausbeuten betragen durchschnittlich etwa 115 Vol.-%, bezogen auf die frische Beschickung.

Beispiel 3

Die in Beispiel 1 erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß der verwendete Zeolithkatalysator seine Aktivität in Gegenwart des verwendeten stickstoffhaltigen Ausgangsmaterials für beträchtliche Zeitspannen beibehält. Zum Nachweis dafür, daß diese andauernde Hydrocrackungsaktivität bei Verwendung von herkömmlichen Hydrocrackungskatalysatoren nicht erreichbar ist, wird ein Katalysator, der aus 20 % Nickel, imprägniert auf einer mischgefällten Crackungsgrundlage vom Geltyp (90 % Siliciumdioxid/10 % Aluminiumoxyd), besteht, für die Hydrocrackung eines Gasöles mit einem Endpunkt von 304°C (580°F) verwendet, das anfänglich nur etwa 2 ppm Stickstoff enthält. Bei 0,8 LHSV, 105 kg/cm² (1500 psig) und 19,6 Normalkubikmeter/m³ (8000 SCF/B) Wasserstoff ergibt dieser Katalysator bei einer Hydrocrackungstemperatur von 307°C (585°F) 60 Vol.-% Umwandlung der Beschickung in Benzin. Nach Zugabe von 100 ppm Stickstoff zu der Beschickung (als tert.-Butylamin) beginnt die Umwandlung rasch abzufallen und hat am Ende von 34 Stun-

den Null erreicht. Bei Erhöhung der Hydrocrackungstemperatur auf 375°C (707°F) beträgt der Umwandlungsgrad nur 26 Vol-%. Damit ist ersichtlich, daß bei der hier betroffenen Hydrocrackungstemperatur die amorphen Katalysatoren in Gegenwart von Stickstoffverbindungen viel weniger aktiv sind als die Zeolithkatalysatoren.

Im wesentlichen die gleichen Ergebnisse werden erhalten, wenn in den vorstehenden Beispielen andere Hydrocrackungskatalysatoren und Ausgangsmaterialien gemäß der Lehre der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Es wird betont, daß die vorstehenden Beispiele die Erfindung lediglich veranschaulichen, jedoch nicht beschränken sollen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

=====

1. Verfahren zur Herstellung von Propan/Butan-Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mineralölfraction, die unter etwa 343°C (650°F) siedet, bei einer Temperatur zwischen etwa 260 und 427°C (500 und 800°F) und Drucken oberhalb $28,1 \text{ kg/cm}^2$ (400 psig) in Gegenwart von zugesetztem Wasserstoff und eines Hydrocrackungskatalysators der katalytischen Hydrocrackung unterwirft, der einen kleineren Anteil einer Hydrierungskomponente eines Metalles der Gruppe VIII abgelagert auf einer kristallinen, kieselerdehaltigen Zeolithcrackgrundlage enthält, wobei ein beträchtlicher Anteil der zeolithischen Ionenaustauschkapazität durch Wasserstoffionen und/oder polyvalente Metallionen abgesättigt ist, und die Hydrocrackungsbedingungen von Temperatur, Druck und Raumgeschwindigkeit so korrelationiert, daß sich eine mindestens etwa 40 vol-%ige Ausbeute an Gesamt-Propan/Butan pro Durchlauf, bezogen auf die Beschickung, ergibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrocrackungsbedingungen von Temperatur, Druck und Wasserstoff/Öl-Verhältnissen so einstellt und korrelationiert, daß eine vollständige Verdampfung der Mineralölfraction in zumindest einem Hauptteil der Hydrocrackungszone vorliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der Gruppe VIII Nickel und/oder Kobalt ist und daß der Katalysator auch zugesetztes Molybdän und/oder Wolfram enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeolithcrackgrundlage ein Aluminosilikat-Molekularsieb des Y-Kristalltyps mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis zwischen etwa 3 und 6 ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrocrackung bei einer Temperatur zwischen etwa 316 und 399°C (600 und 750°F) durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrocrackung bei einer Temperatur durchführt, die durch die Gleichung

$$T = 800 - 0,3E \pm 40$$

bestimmt ist, worin T die Temperatur in °F und E den Endsiedepunkt der Mineralölfraction in °F bedeuten.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralölfraction zwischen etwa 5 und 400 ppm Stickstoff enthält.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.